

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003170

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-054383  
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

28.2.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 7 日  
Date of Application:

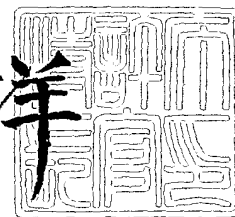
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 4 3 8 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 4 3 8 3 ]

出      願      人            三 菱 化 学 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 8 9 2

【書類名】 特許願  
【整理番号】 J11367  
【提出日】 平成16年 2月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09D183/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内  
    【氏名】 田中 誠一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内  
    【氏名】 梅基 友和  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内  
    【氏名】 小林 博  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号 三菱化学株式会社内  
    【氏名】 沢井 毅  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005968  
    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100103997  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 長谷川 暁司  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 035035  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記の成分 (A) ~ (E) を配合して成り、成分 (A) の濃度が  $\text{SiO}_2$  換算で 6 重量 % 以下であり、成分 (C) の濃度が 50 重量 % 以上であることを特徴とするケイ素含有液状組成物。

成分 (A)	オルガノシリケートないしはそのオリゴマー	$\text{SiO}_2$ 換算で 100 重量部
成分 (B)	加水分解縮合触媒	0.1 ~ 10 重量部
成分 (C)	水	100 ~ 50000 重量部
成分 (D)	有機溶剤	100 ~ 50000 重量部
成分 (E)	水性樹脂成分	固形分として 10 ~ 1000 重量部

## 【請求項 2】

下記の成分 (A) ~ (E) を配合して成り、成分 (A) の濃度が  $\text{SiO}_2$  換算で 6 重量 % 以下であり、成分 (C) の濃度が 50 重量 % 以上であることを特徴とするケイ素含有液状組成物。

成分 (A)	オルガノシリケートないしはそのオリゴマー	$\text{SiO}_2$ 換算で 100 重量部
成分 (B)	加水分解縮合触媒	0.5 ~ 5 重量部
成分 (C)	水	500 ~ 25000 重量部
成分 (D)	有機溶剤	200 ~ 10000 重量部
成分 (E)	水性樹脂成分	固形分として 10 ~ 1000 重量部

## 【請求項 3】

成分 (F) として表面張力低下剤を 0.1 ~ 2.0 重量 % の濃度で含有していることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のケイ素含有液状組成物。

## 【請求項 4】

成分 (E) が、水性エマルジョンであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のケイ素含有液状組成物。

## 【請求項 5】

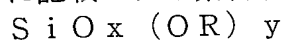
成分 (E) が、(メタ) アクリル樹脂系、スチレン-アクリル樹脂系、アクリルシリコン樹脂系、フッ素樹脂系、ウレタン樹脂系及びウレタン-アクリル樹脂系より選ばれた水性エマルジョンであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のケイ素含有液状組成物。

## 【請求項 6】

成分 (A) がメチルシリケートないしはそのオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のケイ素含有液状組成物。

## 【請求項 7】

成分 (A) が下記示性式で表されるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のケイ素含有液状組成物。



(但し、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $1.6 \leq y \leq 4$   $2x + y = 4$ )

## 【請求項 8】

成分 (A) ~ 成分 (D) を、成分 (A) の濃度が  $\text{SiO}_2$  換算で 2 ~ 6 重量 % となるように配合して成分 (A) を加水分解縮合させたのち、成分 (C) 及び/又は成分 (D) を加えて 2 重量倍以上に希釈し、これに成分 (E) 又は成分 (E) 及び成分 (F) を添加することを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のケイ素含有液状組成物の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のケイ素含有液状組成物を、基体の表面に塗布して乾燥させ塗膜を形成させることを特徴とする塗装方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のケイ素含有液状組成物を基体に塗布して形成した塗膜。

【請求項 11】

無色透明であることを特徴とする請求項 10 記載の塗膜。

【請求項 12】

水の接触角が 50 以下であることを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の塗膜。

【書類名】明細書

【発明の名称】ケイ素含有液状組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、建築構造物、土木構造物、産業機器、交通標識等の表面に、塵埃や油性成分などが付着して汚れるのを防止したり、付着した汚れを降雨や拭き取り等で簡単に除去できる塗膜を形成するのに好適に用いられる液状組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、建築構造物、土木構造物等の景観性が重要視されており、構造物表面の耐汚染性向上を目的とした各種の低汚染性塗装仕上げが行われるようになってきた。低汚染性塗装仕上げの方法としては、従来よりフッ素樹脂系塗料、アクリルシリコン樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料等の高耐候性有機系塗料を仕上げ塗装に用いることが行われている。

また近年、これらの塗料にアルキルシリケートを少量添加して、塗膜表面を親水性にすることで、塵埃や油性の汚染物質を付着し難くし、付着した場合でも降雨等で洗い流せるようにすることが行われている。さらに有機系塗料に比べ、一般的に耐候性、耐久性、耐薬品性、耐熱性等に優れた、オルガノポリシロキサンを主成分とした無機系塗料の開発も盛んであり、一部は実用化されている。

【0003】

しかしながら、これらの仕上げ塗装をする場合、構造物等（基材）と塗膜との密着性を向上させる目的で、基材と仕上げ塗装との間に、一般に下塗り塗装、場合によっては中塗り塗装を行うことが必要であり、手間がかかるのは有機系塗料、無機系塗料に共通する問題である。また特に有機系塗料の塗膜は、砂塵、金属粉、雨（酸性雨等）や排気ガスの影響で汚染されやすく、景観性の低下が生じ易い。

【0004】

また、有機系塗料にアルキルシリケートを少量添加した上塗り塗料は、保存中に粘度上昇を起し易く、更に塗膜もクラックが発生するなど塗膜物性に問題が生じやすく、取扱い及び塗装には注意を必要とする。無機系塗料についても、アルキルシリケートを少量添加した有機系塗料と同様に、塗料の保存安定性に問題があり、また塗装に際し加熱硬化を必要とするものが多く、更に厚く塗装するとクラックが発生し易いなど取扱い及び塗装には種々の問題を抱えているのが現状である。

【0005】

また、これらの塗料は、揮発性の有機溶剤を多く含有しているため消防法の危険物に該当し、安全に取り扱うには注意を必要とする。このように既存の上塗り塗料には、保存安定性、塗膜機能、さらには塗装時の作業性、安全性、環境負荷等の点で改良が望まれているのが現状である。

更に、オルガノシリケートの加水分解液を塗布することにより塗膜表面を親水性にして低汚染性を付与する方法も提案されているが（例えば特許文献1等参照）、溶剤成分が水／アルコール系であることと含有されるSiO<sub>2</sub>濃度が希薄なため、有機塗膜上ではハジキを起し易いという問題がある。

【0006】

このハジキへの対策として表面張力調整剤などの添加も提案されてはいるが、実際には十分にハジキを防止できない。更にハジキを起さないように表面張力調整剤を多量に加えると、塗膜の水との接触角が大きくなり低汚染性が発現しにくくなる。

【特許文献1】特開平2000-327996号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、既存の塗装被膜の有無にかかわらず、ハジキを起さずに親水性塗膜を形成することのできる塗料組成物を提供する事を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、下記に示す組成のケイ素含有液状組成物が、耐汚染性に富み、また汚染物が付着しても除去が容易である塗膜を与えることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、下記の成分(A)～(E)を配合して成り、成分(A)の濃度がSiO<sub>2</sub>換算で6重量%以下であり、成分(C)の濃度が50重量%以上であることを特徴とするケイ素含有液状組成物に存する。

## 【0009】

成分(A) オルガノシリケートないしはそのオリゴマー

SiO<sub>2</sub>換算で100重量部

成分(B) 加水分解縮合触媒

0.1～10重量部

成分(C) 水

100～50000重量部

成分(D) 有機溶剤

100～50000重量部

成分(E) 水性樹脂成分

固形分として10～1000重量部

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、構造物表面に既存の塗膜の有無にかかわらず、親水性で、耐汚染性、耐候性等に優れた塗膜を形成することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、以下に説明する成分(A)～(E)を必須成分とするものである。このものには更に必要に応じて成分(F)その他を配合することもできる。

成分(A)；

成分(A)は、オルガノシリケートないしはそのオリゴマー（以下、これらを総称してオルガノシリケートということがある。）、すなわちケイ素原子に酸素原子を介して有機基が結合した化合物である。オルガノシリケートとしては1つのケイ素原子に酸素原子を介して4個の有機基が結合したオルガノキシシラン、及びケイ素がシロキサン主鎖(Si-O)nを形成しているオルガノキシシロキサンが挙げられる。

## 【0012】

酸素原子を介してケイ素に結合している有機基は特に限定されず、例えば直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、オクチル基などが挙げられ、特に炭素数1～4のアルキル基が好適である。その他の有機基として、フェニル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基も挙げられる。成分(A)は相異なる二種以上の有機基を有していてもよい。

## 【0013】

本発明に係るケイ素含有液状組成物とした場合の溶解性、及び得られる塗膜の低汚染性機能の発現性の面から、成分(A)において酸素原子を介してケイ素に結合する有機基は、メチル基及び／又はエチル基が好ましく、最も好ましいのはメチル基である。

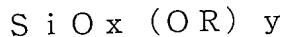
有機基が炭素数が4を超えるアルキル基の場合には、溶解性が低いため、本発明に係る液状組成物とするのに有機溶剤を多量に必要とし、液状組成物が消防法の危険物に該当するなど取扱上の問題が発生することが多い。また、炭素数が4を超えるアルキル基は加水分解性に乏しく、得られる塗膜を屋外暴露してもSiOH基の生成が著しく緩慢となり、低汚染性機能の発現性に乏しい傾向がある。

## 【0014】

オルガノキシシランとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシ

ジエトキシシランなどが挙げられる。オルガノキシシロキサンとしては、これらのオルガノキシシランの加水分解縮合物が挙げられる。縮合度は特に限定されないが、好ましい範囲としては縮合度を表す示性式が下記で示されるものが挙げられる。

#### 【0015】



(式中、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $1.6 \leq y \leq 4$ であり、 $2x + y = 4$ である。Rは有機基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。)

係数xは、シロキサンの縮合度を示すが、シロキサンが分子量分布を有する場合には平均の縮合度を意味する。x=0は、モノマーであるオルガノキシシランを表し、 $0 < x < 2$ は、これを部分加水分解縮合して得られる縮合物であるオリゴマーに該当する。x=2は、 $\text{SiO}_2$ (シリカ)に該当する。本発明で用いるオルガノシリケートの縮合度xは、 $0 \leq x \leq 1.2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0 \leq x \leq 1.0$ である。また、シロキサン主鎖は直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよく、またこれらの混合物であってもよい。

#### 【0016】

$x > 1.2$ のオルガノシリケートは縮合度が高く高分子量であり、粘度が高く、貯蔵時にゲル化し易くて安定性に乏しいため、使用が困難である。また、有機溶剤への溶解性が低いため、本発明に係るケイ素含有液状組成物を調製する際には有機溶剤を多量に必要とし、得られる組成物が消防法の危険物に該当するなど、取扱上の問題が発生しやすい。

なお、示性式 $\text{SiO}_x(\text{OR})_y$ は、以下の方法で求めることができる。縮合度：xは、 $\text{Si}$ -NMRを測定することによって容易に知ることができる。テトラメチルシラン(基準物質)のケミカルシフト値を0 ppmとして、オルガノシリケートの場合は、ケミカルシフト値、 $-75 \sim -120$  ppmの間に5群のピークを与え、それぞれQ0, Q1, Q2, Q3, Q4と称する。各ピークは、ケイ素原子の有するシロキサン結合の数に由来し、Q0はシロキサン結合の数が0のモノマー、Q1はシロキサン結合の数が1つ、Q2はシロキサン結合の数が2つ、Q3はシロキサン結合の数が3つ、Q4はシロキサン結合の数が4つの物を表す。これらの各ピークの面積比を求め、以下の式に従って計算することにより、縮合度：xが求まる。シリカ( $\text{SiO}_2$ )の場合は $x = 2$ となる。

#### 【0017】

$$x = A \times 0 + B \times 0.5 + C \times 1.0 + D \times 1.5 + E \times 2$$

Q0, Q1, Q2, Q3, Q4の各面積比をA : B : C : D : Eとする。ただし、 $A + B + C + D + E = 1$ である。示性式中の係数yは $2x + y = 4$ から求められる。なお、有機基として相異なる二種以上の基を有し、各々の有機基の結合量を求める場合には、 $^1\text{H}$ -NMRあるいは $^{13}\text{C}$ -NMRから容易に求めることができる。この場合、ケミカルシフトの同定が容易な方法を適宜選ばばよい。

#### 【0018】

本発明で用いるオルガノシリケートの好ましい具体例としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。これらを2種以上組み合わせたものも使用できる。これらのオルガノシリケートのうち、テトラメトキシシラン及びその部分加水分解縮合物が、加水分解反応性が高くシラノール基を生成し易いことから、均一な液状組成物を調製するのに用いる有機溶剂量が少なく済み、危険物に該当せず、かつ汚染防止効果が高い液状組成物を容易に得ることができるため好適である。

#### 【0019】

なお、オルガノシリケートにおいては、有機基は酸素を介してケイ素に結合しているが、本発明に係るケイ素含有液状組成物中には、オルガノシリケート以外の有機ケイ素化合物、例えばケイ素に直接結合した有機基を有するケイ素化合物を含んでいてもよい。このような化合物としては、例えば各種のシランカップリング剤等が挙げられる。その具体例



としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン化合物、及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。

#### 【0020】

さらに、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン化合物、及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。

#### 【0021】

さらに、メチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン等のクロロシラン化合物、及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。

#### 【0022】

さらに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-3-トリメトキシシリルプロピル-m-フェニレンジアミン、N, N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、P-[N-(2-アミノエチル)アミノメチル]フェネチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0023】

本発明に係るケイ素含有液状組成物中にこれらの有機ケイ素化合物を含んでいる場合には、その量は(A)成分であるオルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して通常はSi換算で50重量部以下である。好ましくは30重量部以下であり、20重量部以下であれば更に好ましい。これらの有機ケイ素化合物は、オルガノシリケートに比較して加水分解可能な官能基量が少なく、塗膜において汚染防止に寄与する度合いが著しく低いためである。なお、ハロゲン元素を含むケイ素化合物は、加水分解により、塩酸等の取り扱い困難な物質を生成することがあるため、環境上望ましくなく、多くともオルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対してSi換算で20重量部以下、好ましく

は10重量部以下である。

#### 【0024】

成分(B)；

成分(B)は加水分解縮合触媒であり、オルガノシリケートの加水分解縮合作用を有するものであればよい。より具体的には、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸。酢酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、ギ酸、シュウ酸などの有機酸。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、有機アミン化合物などの塩基性化合物。ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクチエート、ジブチルスズジアセテート等の有機スズ化合物、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等の有機アルミニウム化合物、チタニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、チタニウムビス(ブトキシ)ビス(アセチルアセトネート)、チタニウムテトラn-ブトキシド等の有機チタニウム化合物、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムビス(ブトキシ)ビス(アセチルアセトネート)及びジルコニウム(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムテトラn-ブトキシド等の有機ジルコニウム化合物などの、オルガノシリケート以外の有機金属化合物又は金属アルコキシド化合物。ボロントリノルマルブトキシド、ホウ酸等のホウ素化合物などが挙げられる。

#### 【0025】

これらの触媒は、2種以上組み合わせて使用することもできる。本発明に係るケイ素含有液状組成物を、建築構造物、土木構造物、産業機器、輸送機器、交通標識等に塗布する場合、触媒による基材の腐食防止の点からは、有機金属キレート化合物又は金属アルコキシド化合物を用いることが好ましい。

触媒の添加量は、オルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して、0.1～10重量部であり、より好ましくは0.5～5重量部である。触媒量が0.1重量部未満では、ケイ素含有液状組成物の貯蔵安定性の低下が生じたり、得られる塗膜の低汚染性機能の発現性に乏しい。また、ケイ素含有液状組成物の貯蔵安定性及び塗膜機能の発現性から、触媒の添加量は0.1～10重量部で充分であり、10重量部を超える過剰の添加からは必要ない。触媒の添加方法は任意であり、予めオルガノシリケートに溶解して用いてもよいし、水や溶剤に溶解して用いても差し支えない。触媒は通常は室温でオルガノシリケート、水ないしは溶剤と混合するだけで容易に溶解するが、溶解しにくければ加温しても構わない。

#### 【0026】

成分(C)；

成分(C)である水の配合量は、オルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して、100～50000重量部であり、好ましくは500～25000重量部の範囲である。これは、一般にオルガノシリケートの有するオルガノキシ基を加水分解し得る理論水量よりも大過剰の量の水を配合することを意味する。これにより、オルガノシリケートの加水分解により生成したシラノール基が多量の水と共存することとなり、シラノール基の縮合反応が抑制され、加水分解液の貯蔵安定性の向上が達成されていると考えられる。また、これによりアルコール等の有機溶剤の配合割合を下げるができる。さらに水を全体の50重量%以上とすることで引火点を上げることができ、非危険物とすることができる。

#### 【0027】

水の添加量が、オルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して100重量部未満の場合、得られるケイ素含有液状組成物中のSi含有量が高くなりすぎ、保存時にゲル化し易くて貯蔵安定性が問題となる上、塗膜の汚染防止効果も低い。逆に50000重量部を超えると、得られるケイ素含有液状組成物中のSi含有量が少なすぎ、かつ造膜性が低下してハジキを生じ易く、低汚染性機能に優れた塗膜の形成が困難である。

## 【0028】

本発明で用いる水には特に制限はなく水道水でよいが、ケイ素含有液状組成物の用途によっては脱イオン水、超純水を用いるのが望ましいこともある。例えば、塗装の対象が酸により特に腐食しやすい軟鋼、銅、アルミニウム等である場合や、耐熱性被膜、耐湿性被膜、耐薬品性被膜、耐バリア性被膜、電気絶縁性被膜等の形成が要求される電気、電子材料用途に用いる場合は、脱塩水を用いるのが好ましい。さらに半導体等のように不純物の混入が望ましくない場合は、超純水を用いるのが好ましい。

## 【0029】

成分(D)；

成分(D)の溶剤としては均一な液状組成物を与えるものであればよい。一般には水溶性の有機溶剤、例えばアルコール類やグリコール誘導体を用いられるが、エステル類、ケトン類、エーテル類なども使用することができる。また、少量であれば炭化水素類を他の有機溶剤と併用することもできる。アルコール類としては例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級アルキルアルコールや、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等の低級アルキレングリコールが挙げられる。

## 【0030】

グリコール誘導体としては例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

## 【0031】

炭化水素類としては例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ケロシン、*n*-ヘキサン等が使用でき、エステル類としては例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル等が使用できる。また、ケトン類としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等が使用でき、エーテル類としては、エチルエーテル、ブチルエーテル、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジオキサン、フラン、テトラヒドロフラノール等が使用できる。これらの溶剤のうち、アルコール類、特にメタノール、エタノール、イソプロパノール等の炭素数1~3の1価アルコール、グリコール誘導体のプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルが取扱が容易であり、本発明に係るケイ素含有液状組成物とした場合の貯蔵安定性がよいとともに、得られる塗膜の低汚染性機能の発現性の面から好ましい。

## 【0032】

溶剤の配合量は、オルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して、100~50000重量部であり、好ましくは200~10000重量部の範囲である。有機溶剤の配合量が、オルガノシリケート100重量部(SiO<sub>2</sub>換算)に対して100重量部未満の場合、オルガノシリケートと触媒及び水の均一溶解が困難となる。逆に、50000重量部を超えては、得られるケイ素含有液状組成物中のSi含有量が少なすぎ、造膜性が低下して、低汚染性機能に優れた塗膜の形成が困難になると共に、消防法の危険物に該当する可能性が大きくなる。なお、成分(D)の溶剤には、オルガノシリケートが加水分解して生成したアルコールも含まれる。

## 【0033】

成分(E)；

成分(E)は、水性樹脂成分である。具体的には水分散性樹脂、水溶性樹脂等が挙げられる。

水分散性樹脂としては、(メタ) アクリル樹脂系エマルジョン、スチレン-アクリル樹脂系エマルジョン、アクリルシリコン樹脂系エマルジョン、フッ素樹脂系エマルジョン、ウレタン樹脂系エマルジョン、ウレタン-アクリル樹脂系エマルジョンなどが挙げられる。また、水溶性樹脂としてはポリビニルアルコール (PVA)、エチレンビニルアルコール共重合樹脂 (EVOH)、ポリエチレンオキサ이드、ポリビニルアセタール、水溶性アクリル樹脂等が挙げられる。

**【0034】**

(メタ) アクリル樹脂系エマルジョンとしては、(メタ) アクリル系単量体の単独重合体エマルジョンや共重合体エマルジョン、(メタ) アクリル系単量体及びこれと共重合可能な他の単量体との共重合体エマルジョンなどが挙げられる。

(メタ) アクリル系単量体とは、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステル化合物をいい、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、シクロアルキル基を有する(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステル、架橋性を有する(メタ) アクリル酸エステルなどが挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

**【0035】**

(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ステアリルなどが挙げられる。

シクロアルキル基を有する(メタ) アクリル酸エステルとしては、(メタ) アクリルシクロヘキシル、イソボルニル(メタ) アクリレートなどが挙げられる。

**【0036】**

(メタ) アクリル酸系アルコキシアルキルエステルとしては、(メタ) アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ブトキシエチルなどが挙げられる。

架橋性を有する(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ) アクリル酸アリル、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレートなどが挙げられる。

**【0037】**

なお、本明細書で「(メタ) アクリル」とは「アクリルまたはメタクリル」を意味する。

(メタ) アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン等の芳香族炭化水素系ビニル単量体、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸やその酸無水物、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等のスルホン酸含有ビニル単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン等の塩素含有不飽和化合物、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル等の水酸基含有アルキルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル等のアルキレングリコールモノアリルエーテル、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の $\alpha$ オレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル等のアリルエーテル等が挙げられる。

**【0038】**

アクリルシリコン樹脂系エマルジョンとしては、ケイ素含有アクリル系単量体の単独重合体エマルジョン又は共重合体エマルジョン、ケイ素含有アクリル系単量体、及びこれと共重合可能な他の単量体とのラジカル重合により得られる共重合体エマルジョン等が挙げられる。

ケイ素含有アクリル系単量体としては、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルトリメトキ

シシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の加水分解性シリル基含有ビニル系単量体等が挙げられる。

#### 【0039】

ケイ素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用し得るとして例示した単量体を使用できる。

フッ素樹脂系エマルジョンとしては、フッ素含有単量体の単独重合体エマルジョン又は共重合体エマルジョン、フッ素含有単量体及びこれと共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られる共重合体エマルジョン等が使用できる。

#### 【0040】

フッ素含有単量体としては、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のようなフルオロオレフィン、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート等のフッ素含有（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

#### 【0041】

ウレタン樹脂系エマルジョンとは、本発明に係るケイ素含有液状組成物で形成される塗膜中にウレタン結合を与えるエマルジョンを総称し、液状組成物中で既にウレタン結合を有する物でもよく、また塗膜形成後の反応によりウレタン架橋を形成する物でもよい。

具体的にはウレタン結合を有する重合性単量体を他の共重合可能な単量体と共重合する方法、ウレタン結合を有する水性樹脂の存在下に重合性不飽和単量体を重合する方法、反応基を有する水性ウレタン樹脂と該反応基と反応する事ができる基を含むエマルジョンとを混合する方法等によって得られるエマルジョンが挙げられる。

#### 【0042】

市場で入手し得る水分散性樹脂としては、ダイセル化学工業社のアクアブリッド903、アクアブリッドTT-103、アクアブリッドCS-175、アクアブリッド4790等のアクリル樹脂系エマルジョン、アクアブリッド950等のウレタン-アクリル樹脂系エマルジョンが挙げられる。これらのうち、ウレタン樹脂系よりもアクリル樹脂系の方が好ましく、特にアクアブリッドCS-175と4790が好ましい。

#### 【0043】

ウレタン樹脂系のエマルジョンは、系内にアルコールが一定量以上存在すると沈殿物が発生する事がある。

市場で入手し得る水分散性樹脂には通常造膜助剤が含まれているが、成分(E)は造膜助剤を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。なお造膜助剤とは、以下の機能を有するものである。すなわち、水分散性樹脂は乾燥過程において連続膜を形成するが、水分散性樹脂の最低造膜温度(MFT)が塗装作業温度以上であると、水分散性樹脂は造膜不良により連続膜を形成できない。低温域での造膜を可能にするためには、ベース樹脂のTgを低くし、MFTを低温域に調整することが必要であるが、高硬度な膜物性が要求される場合には、Tgの高いベース樹脂を使用する必要がある。このような場合には、造膜助剤として揮発性有機化合物を添加することで、Tgの高いベース樹脂を用いても目的とする膜を形成させる事ができる。

#### 【0044】

また、水分散樹脂組成物は水媒体であるため、低温(0℃以下)領域で凍結する。

寒冷地においては、0℃以下での長期保管や塗装作業が有るため、低温域での凍結防止や凍結融解安定性を向上させる目的で、エチレングリコールやプロピレングリコールのような低揮発性有機化合物を意図的に添加する方法が一般的である。この様な目的で用いられる造膜助剤としては高沸点、低揮発性のものが好ましく、例えば、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ベンジルアセテート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート(商品名 テキサノールCS-12 チッ

ソ社製)、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、ベンジルアルコールが挙げられる。

#### 【0045】

成分(E)の水溶性樹脂としてはポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、エチレンービニルアルコール、ポリビニルアセタール等が挙げられ、具体的には日本合成化学工業社のソアノールD2908、ゴーセファイマーZ、ゴーセノールN、ゴーセノールA、ゴーセノールG、積水化学工業社のエスレックKX-5、エスレックKW-10等が挙げられる。

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、これを塗工して得られる塗膜が低汚染性であることが特徴であり、3ヶ月間、JIS Z2381直接暴露試験法に従って暴露試験を行った場合に、白色度変化( $\Delta L$ )が5以下、更には4以下の低汚染性透明塗膜を形成することができる。

#### 【0046】

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、親水性の塗膜を形成する。塗膜の親水性は、水の接触角を指標として表示することができる。水の接触角とは水滴を塗膜表面に載せた場合に、水滴と塗膜とのなす接触角である。

一般に塗膜と水の接触角が $60^\circ$ よりも大きいと、雨水が塗膜表面を流れる場合に、特定の場所のみを流れ、塗膜全体の洗浄が困難になり、雨スジ汚れが付着し易く、低汚染性とは言い難いが、本発明に係るケイ素含有液状組成物は、水との接触角が $60^\circ$ 以下の塗膜を容易に形成することができ、組成を調整することにより $50^\circ$ 以下の塗膜を形成することも容易である。

#### 【0047】

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、前述した成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)を本発明の組成範囲内で均一混合することにより製造することができる。例えば、混合槽や混合機など適宜の混合容器を用いて、室温で成分(A)～(E)を逐次仕込み、攪拌、回転、振動等の混合操作を行い、均一透明なケイ素含有液状組成物とすればよい。

#### 【0048】

なお、本発明に係る液状組成物が形成する塗膜の親水性はシラノール基によるものであり、かつ塗膜は親水性であることで耐汚染性を発揮するので、塗膜は初期からシラノール基を多く有する形態であるのが好ましい。そのためには液状組成物の成分(A)そのものがシラノール基を多量に有するものであるのが好ましい。このような液状組成物は、例えば成分(A)、(B)、(C)、さらに場合によっては(D)成分も予め混合した上、加熱して(A)成分の加水分解縮合を促進したのち、成分(E)を添加して最終組成物とすることにより得ることができる。なお、この場合、成分(A)、(B)に成分(C)、(D)の一部のみを混合して成分(A)の加水分解縮合を行い、次いでこれに成分(C)及び(D)の残部を添加するようにしてもよい。

本発明に係る液状組成物の好ましい製造法の一つでは、まず成分(A)～成分(D)を、成分(A)の濃度がSiO<sub>2</sub>換算で2～6重量%となるように、成分(C)及び成分(D)の一部を残して配合して成分(A)を加水分解縮合させる。次いでこれに残りの成分(C)や成分(D)を加えて2重量倍以上に希釈し、かつ更に成分(E)や成分(F)を加えて所望のケイ素含有液状組成物とする。

#### 【0049】

本発明に係るケイ素含有液状組成物には、表面張力低下剤(以下、これを成分(F)とすることがある。)も加えることができる。表面張力低下剤は、細かく分類すると多くの種類があるが、およそ(1)アクリル系、(2)ビニル系、(3)シリコン系及び(4)フッ素系の4種に分けることができる。本発明ではこれらのいずれも使用可能である。成分(F)の配合量はケイ素含有液状組成物中に0.1～2重量%、好ましくは0.3～1重量%で十分である。成分(F)のなかでも、表面張力低下能力はシリコン系及びフッ素系が一般的に強く、アクリル及びビニル系はリコート性等の問題が極めて少なく上／

中塗り両方で使用できる利点がある。市場で入手し得る成分 (F) としては E L E M E N T I S J A P A N 社のダプロ W 7 7、ダプロ U-99、ダプロ W 9 5 H S 等が挙げられる。

#### 【0050】

本発明に係るケイ素含有液状組成物には、常用の塗料に添加する助剤である顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤、可逆剤、消泡剤、密着性向上剤、防腐剤、防藻剤、防菌剤、防臭剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。これらの添加剤の配合量は、目的とする添加剤の効果が発現する添加量であれば特に制限はないが、本発明に係るケイ素含有液状組成物中に 0.01~10.0 重量%、好ましくは 0.01~1.0 重量% となる添加量で十分である。

#### 【0051】

成分 (F) の配合方法は限定されず、成分 (A) ~ (E) 全てを配合して調製したケイ素含有液状組成物に添加してもよいし、成分 (F) が溶解または分散しやすいアルキルシリケート、水、有機溶剤等の各々の成分に添加して用いてもよい。

本発明に係るケイ素含有液状組成物中のオルガノシリケートの濃度は、 $\text{SiO}_2$  換算で、6 重量%以下が好ましく、さらに好ましくは 0.2~5 重量%である。なお、オルガノシリケートの濃度の下限は、 $\text{SiO}_2$  換算濃度で 0.1 重量%である。この濃度未満では、これを用いて形成される塗膜の低汚染性が発現し難い。逆に、オルガノシリケートの濃度が  $\text{SiO}_2$  換算濃度で 6 重量%を越えるものは、その濃度が高いため保存時にゲル化し易く、貯蔵安定性が問題となる傾向にある。

#### 【0052】

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、成分 (C) の濃度が 50 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上、更に好ましくは 90 重量%以上である。これは有機溶剤成分を低減し、塗工時の揮発成分を抑制すると共に、オルガノシリケートの加水分解を可能な限り促進して、塗膜形成時に十分な量のシラノール基を確保し、塗膜表面を親水性に保つためである。塗膜表面が親水性で有れば、付着した汚れが降雨によって洗い流され易くなり、表面に自己洗浄性を付与することができる。

#### 【0053】

一方、成分 (D) の有機溶剤は 50 重量%未満、好ましくは 20 重量%未満、更に好ましくは 10 重量%未満である。

本発明に係るケイ素含有液状組成物は、塗工乾燥したときの膜中のケイ素濃度が  $\text{SiO}_2$  換算で 40~90 重量%であるのが好ましい。この濃度が 45~85 重量%、特に 50~80 重量%であれば更に好ましい。なお、乾燥膜中のケイ素濃度は以下のようにして求める。

#### 【0054】

乾燥膜中ケイ素濃度 (%) =  $\frac{\text{ケイ素含有液状組成物中の } \text{SiO}_2 \text{ 換算の Si 量 (g)}}{\text{(ケイ素含有液状組成物中の } \text{SiO}_2 \text{ 換算の Si 量 + 成分 (E) の固形分量 (g))} \times 100$

乾燥膜中のケイ素濃度が 90%以上の場合、ガラス基材への密着性は特に問題ないものの、有機塗膜上 (例えば一般のペイントの塗膜上、樹脂基材上など) でのハジキが大きく、均一な塗膜を得ることが困難になる。一方、40%を下回ると塗装性は良いが、オルガノシリケートの加水分解縮合物、すなわちシラノール基を多量に有するシリカ微粒子の濃度が低く、親水性が発現しない。

#### 【0055】

本発明に係るケイ素含有液状組成物は保存安定性に優れており、例えば密閉下で 50℃ × 40 日の貯蔵安定性試験でもゲル化に至らず、調液初期の塗膜性能を維持させることができる。

本発明に係るケイ素含有組成物は、建築構造物、土木構造物、産業機器、輸送機器、交通標識等の表面に、既存の塗膜の有無にかかわらず塗布することが可能である。塗布はエアゾール化して噴霧塗布するなど簡易な方法によることができる。もちろん通常の刷毛塗

り、ローラー塗り、スプレー塗装、ロールコーター、フローコーター等種々の方法により塗布することも可能である。

#### 【0056】

本発明に係るケイ素含有組成物の塗布対象となる構造物とは、例えばトンネル、ダム、橋梁、タンク、煙突等の土木構造物、住宅、ビルなどの建築構造物、寺院、神社、石像、遺跡等の文化財、自動車、航空機、鉄道車両、船舶等の輸送機器、産業機器、交通標識、ガードレール等の屋外構造物である。なお、屋外構造物以外にも浴室や、調理室の壁面、更には家具、冷蔵庫、テレビ、エアコン等の外箱面、窓ガラスなど汚れやすいものも塗布対象として挙げられる。

#### 【実施例】

##### 【0057】

以下、実施例により、更に本発明を詳細に説明する。なお%は特にことわりのない限り重量%を示す。

##### (調製例1)

テトラメトキシシラン（三菱化学（株）製：以下TMOSと表す）を用いて、下記の配合割合で混合したのち、リフラックス状態で4時間加熱して加水分解縮合させた。

##### 【0058】

TMOS	253.3重量部（SiO <sub>2</sub> 換算で100重量部）
加水分解縮合触媒（アセチルアセトンアルミニウムの5%メタノール溶液）	38.4重量部

エタノール

1407.7重量部

イオン交換水

1657.6重量部

この液中のSiO<sub>2</sub>換算のケイ素含有量は、3.0%である。

##### 【0059】

この組成物を下記のエタノール水溶液で希釈し無色透明のケイ素含有組成物-1を調製した。

イオン交換水

5594.6重量部

エタノール

3543.9重量部

この液中のSiO<sub>2</sub>換算のケイ素含有量は、0.8%、メタノール濃度2.0%、エタノール濃度39.6%、水分量57.6%である。

##### 【0060】

このケイ素含有組成物-1の危険物判定を、消防法で規定されている危険物判定のための試験方法（危険物の規制に関する政令第1条の3～第1条の8、危険物の試験及び性状に関する省令）に準じて行った。このケイ素含有組成物-1中のアルコール成分は60%未満であり、（株）三菱化学安全科学研究所 北九州研究所に於いて、引火点（タグ密閉式）及び燃焼点（タグ開放式）を測定した結果、引火点は26℃、燃焼点29℃であった。なお、60%エタノール水の引火点23℃、燃焼点23℃である。これらの結果から、このケイ素含有組成物-1は消防法の危険物に該当しないことがわかる。

##### 【0061】

##### (調製例2)

TMOSを用いて、下記の配合割合で混合したのち、リフラックス状態で4時間加熱して加水分解縮合させた。

TMOS

253.3重量部（SiO<sub>2</sub>換算で100重量部）

加水分解縮合触媒（アセチルアセトンアルミニウムの5%メタノール溶液）

38.4重量部

エタノール

1407.7重量部

イオン交換水

1657.6重量部

この液中のSiO<sub>2</sub>換算のケイ素含有量は、3.0%である。

##### 【0062】

この組成物をイオン交換水9138.5重量部で希釈し、無色透明のケイ素含有組成物



ー2を調製した。

この液中のSiO<sub>2</sub>換算のケイ素含有量は、0.8%、メタノール濃度2.0%、エタノール濃度11.3%、水分量85.9%である。

(調製例3)

先に得られたケイ素含有組成物ー1とダイセル化学工業社製のアクリルシリコン樹脂カチオン性エマルジョン『CS-175』とを下記の比率で混合し「ケイ素含有液状組成物ーA」を得た。

【0063】

ケイ素含有組成物ー1	1000重量部
CS-175	2.7重量部 (固形分として)

(調製例4)

先に得られたケイ素含有組成物ー2とダイセル化学工業社製のアクリルシリコン樹脂カチオン性エマルジョン『CS-175』及びELEMENTIS JAPAN社製の表面張力低下剤『ダプロW77』とを下記の比率で混合し、ケイ素含有液状組成物ーBを得た。

【0064】

ケイ素含有組成物ー2	1000重量部
CS-175	2.7重量部 (固形分として)
ダプロW77	5重量部

(調製例5)

TMOSを用いて、下記の配合割合で混合したのち、リフラックス状態で4時間加熱して加水分解縮合させた。

【0065】

TMOS	253.3重量部 (SiO <sub>2</sub> 換算で100重量部)
加水分解縮合触媒 (アセチルアセトンアルミニウムの5%メタノール溶液)	38.4重量部
イオン交換水	4704.2重量部

この液中のSiO<sub>2</sub>換算のケイ素含有量は、2.0%である。

【0066】

この組成物をイオン交換水7491.1重量部で希釈し、無色透明のケイ素含有組成物ー5を調製した。

この液中のSiO<sub>2</sub>換算のケイ素含有量は、0.8%、メタノール濃度2.0%、水分量97.2%である。

(調製例6)

先に得られたケイ素含有組成物ー5と、ダイセル化学工業社製のアクリルシリコン樹脂カチオン性エマルジョン『CS-175』及びELEMENTIS JAPAN社製の表面張力低下剤『ダプロW77』とを下記の比率で混合し、ケイ素含有液状組成物ーCを得た。

【0067】

ケイ素含有組成物ー5	1000重量部
CS-175	2.7重量部 (固形分として)
ダプロW77	5重量部

(実施例1)

調製例3で得られたケイ素含有液状組成物ーA 約350mlを、広口のポリ容器に入れ、これに基材ー0、基材ー1、基材ー2及び基材ー3を浸漬し、速度2mm/secで引き上げた。その後、室温で24時間乾燥させて、基材上に塗膜を形成した。基材ー3以外はハジキもなく塗工が可能であった。塗膜と水の接触角は基材ー0が48度、基材ー1が40度、基材ー2が45度であった。なお、基材ー3上にはハジキのため塗膜が形成されなかった。暴露試験のΔLは基材ー1が1.6、基材ー2が1.3と非常に良好であった。また基材ー0、1及び2の塗膜のテープ剥離試験は良好であった。

## 【0068】

なお、基材としては下記のものを用いた。

基材-0;

日本テストパネル社製のフチズリガラス (150×70×2mm: JIS R3202) を十分洗浄、脱脂したものを基材-0とした。  
この基材の水の接触角を測定したところ10度以下であった。

## 【0069】

基材-1:

日本テストパネル社製のフチズリガラス (150×70×2mm: JIS R3202) を十分洗浄、脱脂した後、ニチバン社製両面テープ「ナイスタック」幅10mmを、ガラスの長辺側両端に剥離紙を含めて2重に貼った。テープ厚みは約300 $\mu$ mである。  
このガラスにエスケー化研社製の水系アクリルシリコン塗料「エスケーコンポシリコン (白)」に、水を外枠で15%加えて希釈したものを約5ml載せ、平らになるようにガラス棒で伸ばして塗工した。未乾燥塗膜の膜厚は、約300 $\mu$ mである。  
これを、室温で7日以上乾燥、硬化させ基材-1を得た。  
この基材-1の水の接触角を測定したところ90度であった。

## 【0070】

基材-2;

基材-1の調製において、「エスケーコンポシリコン (白)」の代りに、同じくエスケー化研社製の溶剤系アクリル塗料「エスケーアクリルカラー (白)」に、トルエンを外枠で20%加えて希釈したものを同様の方法で塗工及び乾燥し、基材-2を得た。  
この基材-2の水の接触角を測定したところ90度であった。

## 【0071】

基材-3;

基材-1の調製において、「エスケーコンポシリコン (白)」の代りに、同じくエスケー化研社製の溶剤系アクリル塗料「弾性カラーエナメル (白)」に、トルエンを外枠で20%加えて希釈したものを同様の方法で塗工及び乾燥し、基材-3を得た。  
この基材-3の水の接触角を測定したところ92度であった。

## 【0072】

また暴露試験は、JIS Z2381に規定する直接暴露試験法により行った。すなわち厚さ2mm×横7cm×縦15cmの試験片 (ガラス) に市販の白塗料を塗工し、十分乾燥した上に、本発明に係るケイ素含有液状組成物を塗工して乾燥し、暴露台に直接設置して白色度変化 ( $\Delta L$  値) を経時で追跡した。暴露台は設置面から932mm、最も設置面に近い部分の高さも500mm以上取った。

## 【0073】

暴露角度は60度とし、北九州市八幡西区域石1-1 三菱化学 (株) 黒崎事業所の研究開発部門建屋 (5階建て) の屋上に南向きに設置した。暴露台は日陰や水滴落下などの影響を受けない場所に設置した。

白色度変化 ( $\Delta L$ ) の測定には、日本電色社製 カラーチェッカー NR-1を用いた。標準白色板 (日本電色社製 Calibration Board C/2° X=85.32, Y=87.08, Z=99.35 D65/10° X=82.50; Y=87.07, Z=90.17) を用いて校正した後、実暴露試験に供する前の塗膜のL値を測定し、標準白色板との明度差 ( $L_0$ ) を求めた。暴露試験後に再びL値を測定して標準白色板との明度差 (L) を求め、 $\Delta L = |L_0 - L|$  を算出した。

## 【0074】

塗膜の密着性の指標であるテープ剥離試験は、JIS Z1522に準じるセロハンテープを塗膜表面に貼り付け、消しゴム (JIS S6050) でこすってテープを密着させた後、1~2分後にテープの一端を持って垂直方向に一気に引き剥がすことにより行った。このときの塗膜の剥がれ状態を目視で観察し、はがれが認められないものを良好とした。

## 【0075】

## (実施例2)

調製例4で得られたケイ素含有液状組成物-B 約350mlを広口のポリ容器に入れ、これに基材-0、基材-1、基材-2及び基材-3を浸漬し、速度2mm/secで引き上げた。その後、室温で24時間乾燥させた。水の接触角は基材-0が13度、基材-1が20度、基材-2が24度、基材-3が30度であった。暴露試験の $\Delta L$ は基材-1が1.6、基材-2が1.1、基材-3が1.5と非常に良好であった。塗膜のテープ剥離試験も良好であった。

## 【0076】

## (実施例3)

調製例6で得られたケイ素含有液状組成物-C 約350mlを広口のポリ容器に入れ、これに基材-1、基材-2及び基材-3を浸漬し、速度2mm/secで引き上げ、室温で24時間乾燥させた。水の接触角は、基材-1が20度、基材-2が20度であった。なお、基材-3はハジキのため塗膜が形成されなかった。暴露試験の $\Delta L$ は基材-1が3.2、基材-2が2.5と非常に良好であった。基材-1及び2のテープ剥離試験も良好であった。

## 【0077】

## (実施例4)

ケイ素含有液状組成物-Bを密閉できるガラス容器にいれ、50℃の恒温槽に40日間収容した。次いで、このケイ素含有液状組成物-Bを用いて、実施例3と同様にして、基材-0、基材-1、基材-2及び基材-3にそれぞれ浸漬-引き上げによる塗布を行い、その後、室温で24時間乾燥させた。水の接触角は基材-0が15度、基材-1が18度、基材-2が20度、基材-3が27度であった。塗膜のテープ剥離試験はいずれも良好であった。

## 【0078】

## (実施例5)

ケイ素含有液状組成物-Cを密閉できるガラス容器にいれ、50℃の恒温槽に40日間収容した。次いで、このケイ素含有液状組成物-Cを用いて、実施例3と同様にして、基材-1、基材-2及び基材-3にそれぞれ浸漬-引き上げによる塗布を行い、室温で24時間乾燥させた。水の接触角は基材-1が18度、基材-2が17度であった。なお、基材-3はハジキのため塗膜が形成されなかった。基材-1及び2のテープ剥離試験も良好であった。

## 【0079】

## (比較例1)

調製例1で得られたケイ素含有組成物-1 約350mlを広口のポリ容器に入れ、これに基材-1、基材-2及び基材-3を浸漬し、2mm/secで引き上げ、室温で24時間乾燥させた。何れの基材もハジキのため塗膜は得られなかった。

## (比較例2)

基材-1、基材-2及び基材-3に、何も塗工せずに暴露試験に供した。水の接触角は基材-1が90度、基材-2が90度、基材-3が92度であった。暴露試験の $\Delta L$ は基材-1が8.2、基材-2が9.2、基材-3が10と非常に汚れが目立つ結果であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 下塗り塗装を必要とせず、建築構造物、土木構造物等の構造物表面に直接又は既存塗膜の上に塗装するだけで、耐汚染性、耐候性等の塗膜機能を向上し得る塗料組成物を提供する。

【解決手段】 下記の成分 (A) ~ (E) を配合してなるケイ素含有液状組成物。

成分 (A) オルガノシリケートないしはそのオリゴマー

SiO<sub>2</sub>換算で100重量部

成分 (B) 加水分解縮合触媒

0.1~10重量部

成分 (C) 水

100~50000重量部

成分 (D) 溶剤

100~50000重量部

成分 (E) 水性樹脂成分

固形分として10~1000重量部

ただし、組成物中の成分 (A) の濃度はSiO<sub>2</sub>換算で6重量%以下、成分 (C) の濃度は50%以上である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 4 3 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

住所変更

東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号

三菱化学株式会社